

Взаимодействие нитрохроменов **1** с пуш-пульными енаминами с первичной или вторичной аминогруппой, Z-конфигурация которых стабилизирована внутримолекулярной водородной связью, протекает по атому углерода C-2 енамина (реакция Михаэля) и приводит к соответствующим tt-хроменам **6**. В то же время третичные енамины с E-конфигурацией, полученные из 1,3-дикарбонильных соединений, реагируют с хроменами атомом углерода C-4 метильной группы с образованием ст-хроменов **7**.

Все реакции протекают стереоселективно и ведут исключительно к одному диастереомеру соответствующего продукта, причем в некоторых случаях стереохимия процесса контролируется температурным режимом. Строение полученных соединений подтверждено данными рентгеноструктурного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{13}C спектров и элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00126-а).

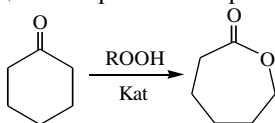
ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА

Ульянова М.И.⁽¹⁾, Кузнецов В.А.⁽²⁾, Пузырёв И.С.⁽²⁾, Ятлук Ю.Г.⁽²⁾

⁽¹⁾Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾Институт органического синтеза РАН
620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Циклогексанон является крупнотоннажным продуктом химического производства - сырьём для получения адипиновой кислоты, ϵ -капролактама, а так же ϵ -капролактона. Последний является ценным мономером, использующимся для получения биоразлагаемых гомо- и сополимеров как бытового, так и медицинского назначения. Интенсивный рост потребности в данных материалах в последние 15 лет вызвал большое количество исследовательских работ, посвящённых синтезу капролактона. Одним из актуальных направлений является разработка эффективных каталитических систем окисления циклогексанона по реакции Байера-Виллигера.



Для данной реакции известны как гомогенные, так и гетерогенные каталитические системы. В качестве гомогенных могут

выступать малые количества сильных органических кислот, или молекулы растворителя, способные образовывать координационные комплексы с перекисью водорода, например фторированные спирты. В качестве гетерогенных катализаторов используются допированные переходными металлами монтморрилониты, цеолиты и гидротальциты, а так же модифицированные силикагели, образующие комплексы или соли Ti, Sn, Zr, Al, Zn [1, 2].

В настоящей работе синтезированы и исследованы в качестве гетерогенных катализаторов окисления циклогексанона гидротальциты $Mg_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(CO_3)_{0,1} \cdot 0,72H_2O$ и $Mg_{0,8}Al_{0,18}Sn_{0,02}(OH)_2(CO_3)_{0,1} \cdot 0,72H_2O$, полтитаносилоксаны различного состава, поверхностно функционализированные силикагели, содержащие карбоксильную и сульфо- группы в том числе в виде солей. Для сравнения были использованы наноразмерные окиды циркония и титана (rutile), а так же немодифицированный силикагель. Все силикагели синтезировали золь-гель методом с использованием циклогексиламина в качестве темплата.

В качестве окислителей использовали 30 % раствор перекиси водорода и гидроперит, как наиболее доступные и безопасные. Реакцию осуществляли в среде бензонитрила и ацетонитрила при температуре 70 °C, время реакции варьировали.

Конверсию циклогексанона и выход ϵ -капролактона оценивали по данным газожидкостной хроматографии. Идентификацию продуктов окисления осуществляли с использованием хромато-масс-спектрометрии, 1H ЯМР-спектроскопии.

В работе показана более высокая эффективность катализаторов, содержащих ионносвязанные атомы переходных металлов. Установлено, что использование в качестве среды бензонитрила обеспечивает более высокую конверсию циклогексанона по сравнению с ацетонитрилом, однако использование последнего предпочтительнее в виду более лёгкого выделения целевого продукта.

1. Jimenez-Sanchidrian J. R. The Baeyer-Villiger reaction on heterogeneous catalysts. // Tetrahedron V. 64 (2008). P. 2011-2026.

2. Пат. US4870192.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проекты 11-3-ИП-286 и 12-П-234-2003).